

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/024659 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 29/76, 29/82, 31/12
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008688
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. August 2003 (06.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 41 762.8 10. September 2002 (10.09.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REUSCH, Dieter [DE/DE]; Rossinistrasse 1, 45772 Marl (DE). BÜSCHKEN, Wilfried [DE/DE]; Rosenkamp 10, 45721 Haltern am See (DE). BECKMANN, Andreas [DE/DE]; Humperdinckstrasse 14, 45657 Recklinghausen (DE). KUPPINGER, Felix [DE/DE]; Rudolf-Virchow-Strasse 37 a, 45768 Marl (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFIN-CHEMIE GMBH; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ANHYDROUS TERT BUTANOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERFREIEM TERT.-BUTANOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing anhydrous TBA from TBA-water mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem TBA aus TBA-Wasser-Gemischen.

WO 2004/024659 A1

### Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem tert.-Butanol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem tert.-Butanol (TBA) aus wasserhaltigen Gemischen, wobei mindestens ein Teil des Wassers mit Hilfe einer Membran abgetrennt wird.

tert.-Butanol (TBA) ist ein wichtiges großtechnisch hergestelltes Produkt und wird als Lösungsmittel und als Zwischenprodukt für die Herstellung von Methacrylsäuremethylester verwendet. Es ist Vorstufe für die Herstellung von Peroxiden, wie Peroxiketale, Perester oder Dialkylperoxide, mit mindestens einer tertiären Butylgruppe. Diese Verbindungen werden als Oxidationsmittel und als Starter für Radikalreaktionen, wie beispielsweise Olefinpolymerisation oder Vernetzung von Kunststoffen, eingesetzt. Als Zwischenstufe dient TBA zur Gewinnung von reinem Isobuten aus Isobutengemischen. Darüber hinaus ist es ein Reagens zur Einführung von tertiären Butylgruppen. Seine Alkalisalze sind starke Basen, die in vielen Synthesen Verwendung finden.

TBA kann durch Oxidation von Isobutan hergestellt werden oder es fällt als Koppelprodukt bei der Epoxidierung von Olefinen mit tert.-Butylperoxid an. Der wichtigste Herstellungsweg für TBA ist die sauer katalysierte Anlagerung von Wasser an Isobuten, wie z. B. in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup> Edition, Seite 462 – 473 beschrieben. Dabei fällt wasserhaltiges TBA an. Diese Gemische können je nach TBA-Gehalt durch einfache Destillation in ein TBA/Wasser-Homoazeotrop, das ca. 13 Gew.-% Wasser enthält, sowie in Wasser oder Rein-TBA getrennt werden. Das TBA/Wasser-Azeotrop ist auf Grund des Wassergehalts nicht für alle TBA-Anwendungen geeignet. Beispielsweise darf der Wassergehalt im TBA nicht höher als 1,5 Massen-% sein, wenn das TBA als Komponente für Ottokraftstoffe verwendet werden soll.

Für die vollständige Entwässerung von TBA/Wasser-Gemischen sind eine Reihe von technischen Verfahren bekannt, wie Flüssig-Flüssig-Extraktion, Extraktionsdestillation oder Azeotropdestillation mit einem Schleppmittel (US 6 166 270; US 4 239 926; DD 106 026; CS 148 207).

Diese Verfahren arbeiten nur unter Anwesenheit eines Lösemittels. So werden bei der Flüssig-

Flüssig-Extraktion halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chloroform, Brombenzol oder Trichlorethylen, bei der Entwässerung mit Hilfe der Extraktivdestillation Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und bei der Wasserabtrennung durch Azeotropdestillation beispielsweise n-Pentan,  
5 Methyl-tert.-butylether, Petrolether oder ein Hexan/Heptangemisch, verwendet.

Eine Studie über die Entwässerung von TBA unter Verwendung von hydrophilen Membranen zeigt, dass ein weitgehend wasserfreies TBA (Retenat) nur bei geringen, technisch nicht relevanten Massenströme für Wasser durch die Membran erhalten wird (Tatiana Gallego-  
10 Lizon, Emma Edwards, Giuseppe Lobiundi, Luisa Freitas dos Santos, Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolithe membranes, Journal of Membrane Science 197 (2002), 309-319).

15 Kommerziell sind Verfahren zur Stofftrennung durch Pervaporation an Membranen erhältlich (z. B. Fa. Sulzer). Dabei wird der abzutrennende Stoff dampfförmig als Permeat erhalten. Um eine möglichst weitgehende Stofftrennung zu erreichen, wird die Pervaporation in mehreren hintereinandergeschalteten Membranmodulen durchgeführt. Es ist bekannt, dass ein TBA/Wasser-Gemisch mit Hilfe einer Membran entwässert werden kann. Als möglicher  
20 Einsatzstoff kann ein TBA/Wasser-Azeotrop verwendet werden. Ein Nachteil der Entwässerung mit Hilfe einer Membran liegt darin, dass eine vollständige oder nahezu vollständige Entwässerung mit einem hohen Energieverbrauch verbunden ist, da mit sinkender Wasserkonzentration die Wasserabtrennung zunehmend schwieriger wird. Zudem ist eine vollständige Entwässerung allein mit Hilfe einer Membran nicht möglich. Da sowohl Wasser  
25 als auch TBA ein kleines Molekül und eine protisch polare Flüssigkeit sind, besteht an der Membran für die Durchlässigkeit keine 100 %-ige Selektivität für Wasser, d. h. mit dem Wasser wird auch TBA abgetrennt.

Alle diese Verfahren haben die Nachteile, dass sie ein hohes Investment erfordern, hohe  
30 Betriebskosten bedingen oder dass sie ein TBA mit einem zu hohem Wassergehalt liefern. Es bestand daher die Aufgabe, ein kostengünstigeres Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus wasserhaltigem TBA zu entwickeln.

Es wurde nun gefunden, dass Wasser aus wässrigen TBA-Lösungen durch ein Verfahren, das mindestens eine Destillationsstufe und eine Membrantrennstufe umfasst, effizient entfernt werden kann.

- 5 Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus einem tert.-Butanol (TBA)-Wasser-Gemisches durch
- a) Destillation des TBA-Wasser-Gemisches unter Erhalt eines TBA-Wasser-Azeotrops und eines wasserfreien TBA-Stroms
  - b) Abtrennung des Wassers aus dem TBA-Wasser-Azeotrop durch eine Membran unter  
10 Erhalt eines überwiegend TBA-haltigen und eines überwiegend Wasser-haltigen Stroms
  - c) Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms in die Destillation gemäß Stufe a).

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann wasserfreies TBA aus TBA/Wasser-Gemischen hergestellt werden. Bevorzugt weist das wasserfreie TBA einen Restwassergehalt  
15 von 10 - 5.000 Massen-ppm, insbesondere 200 - 800 Massen-ppm, besonders bevorzugt von 400 - 600 Massen-ppm auf. Als Nebenprodukt fallen überwiegend wasserhaltige Restströme an, die einen Rest-TBA-Gehalt von 10 Massen-% bis zu unter 600 Massen-ppm aufweisen können. In speziellen Ausführungen der Erfindung gemäß den Figuren 2 bis 3 liegt der TBA-Gehalt im abgetrennten Wasser unter 2000 Massen-ppm, insbesondere unter 600 Massen-ppm,  
20 bevorzugt bis zu 1 Massen-ppm.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in mehreren Varianten ausgeführt werden:

Vor der Destillation zur Stufe a) kann eine Fraktionierung des TBA-Wasser-Gemisches unter  
25 Erhalt eines wässrigen Sumpfprodukts und eines TBA-haltigen Kopfprodukts, das in die Destillation gemäß Stufe a) geführt wird, durchgeführt werden.

Weiterhin ist die Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms gemäß Stufe c) ganz oder teilweise in die Membrantrennung gemäß Stufe b) möglich.

30 Ein Blockschema einer Verfahrensvariante, mit der die Entwässerung von TBA nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden kann, ist in Figur 1 dargestellt. Die wässrige TBA-Lösung (1) wird in die Destillationskolonne (2) eingespeist. Das Kopfprodukt

(4) (TBA/Wasser-Homoazeotrop) wird in der Membraneinheit (7) in einen Strom (9), der überwiegend aus Wasser besteht, und den überwiegend aus TBA bestehenden Strom (8), dessen Wassergehalt kleiner als das des Kopfprodukts (4) ist, getrennt. Abhängig davon, ob die Wasserabtrennung in der Membraneinheit (7) aus der Flüssig- oder Gasphase erfolgt, werden  
5 die Brüden (4) im Kondensator (5) oder Kondensator (10) kondensiert. Das Kondensat (11) wird in die Destillationskolonne (2) rückgeführt.

Figur 2 zeigt eine Verfahrensvariante, bei der der abgetrennte Strom (9) in der Kolonne (12) in ein TBA/Wasser-Azeotrop (13), das in die Kolonne (2) geleitet wird, und in Wasser (14)  
10 aufgetrennt wird.

Optional kann im erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Figur 2 das TBA/Wasser-Azeotrop (13) aus Kolonne (12) durch die Leitung (15) in die Membraneinheit (7) geleitet werden. Weiterhin kann ein Teil des TBA/Wasser-Azeotrops in die Membraneinheit (7) und der andere  
15 Teil in die Kolonne (2) geleitet werden.

Strom (17) bezeichnet eine Zufuhr zur Kolonne (2) oder eine Ausschleusemöglichkeit für NebenkompONENTEN.

20

Ein Blockschema einer weiteren Verfahrensvariante zeigt Figur 3. Die wässrige TBA-Lösung (1) wird in die Kolonne (12) eingespeist. Als Sumpfprodukt (14) wird Wasser abgezogen. Das Kopfprodukt (13) (TBA/Wasser-Homoazeotrop) wird mittels Leitung (13) in die Destillationskolonne (2) eingeleitet. Alternativ kann dieser Strom auch ganz oder teilweise in  
25 die Membrantrennung (7) gemäß den Leitungen (15) und/oder (16) geleitet werden. Das Kopfprodukt (4) (TBA/Wasser-Homoazeotrop) wird in der Membraneinheit (7) in einen Strom (9), der überwiegend aus Wasser besteht, und in ein Destillat (8) mit einem Wassergehalt, der kleiner als im Kopfprodukt (4) ist, getrennt. Abhängig davon, ob die Wasserabtrennung in der Membraneinheit (7) aus der Flüssig- oder Gasphase erfolgt, werden die Brüden (4) im  
30 Kondensator (5) oder Kondensator (10) kondensiert. Das Kondensat (11) wird in die erste Kolonne (2) rückgeführt. Der abgetrennte wässrige Permeat (9) kann optional in die zweite Kolonne (12) rückgeführt werden. Eine Ausschleusung kann über Leitung (17) erfolgen.

Gewöhnliche Bauteile wie Pumpen, Verdichter, Ventile und Verdampfer sind in den Blockschaltbildern nicht dargestellt, jedoch selbstverständliche Bauteile einer Anlage.

Die Varianten gemäß Figur 1 und 2 sind besonders gut für die Aufarbeitung von TBA/Wasser-  
5 Gemischen geeignet, bei denen der Wassergehalt geringer als im TBA/Wasser-Azeotrop ist. Das abgetrennte Wasser enthält bei dem Verfahren nach Figur 1 bis zu 10 Massen-% TBA. Dieses Verfahren ist dann zweckmäßig, wenn dieser Strom als solcher genutzt werden kann, beispielsweise als Einsatzstoff bei der TBA-Herstellung durch Wasseranlagerung an Isobuten. Die Variante gemäß Figur 3 ist dagegen vorteilhaft bei der Entwässerung von TBA-Gemischen  
10 mit hohem Wassergehalt. In dieser Variante sind mindestens zwei Kolonnen erforderlich.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Entwässerung des TBA durch eine Kombination von mindestens einer Destillation und einer Stofftrennung an einer Membran durchgeführt.

15 Die Abtrennung von Wasser aus dem Wasser/TBA-Destillat mit Hilfe einer Membran erfolgt durch Umkehr-Osmose (flüssiges Destillat; flüssiges Permeat), bevorzugt durch Pervaporation (flüssiges Destillat; dampfförmiges Permeat) oder durch Dampf-Permeation (dampfförmiges Destillat; dampfförmiges Permeat). Weiterhin ist eine gleichzeitige Pervaporation und Dampf-Permeation möglich.

20

Zur Wasserabtrennung durch Pervaporation oder Dampf-Permeation werden handelsübliche hydrophile Membrane verwendet. Dies können Polymermembrane oder anorganische Membrane sein.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Polymermembrane der Firmen Sulzer Chemtech, CM-Celfa, GKSS oder Sophisticated Systems (Polyimidmembran) eingesetzt werden. Beispielsweise Typ Pervap 2201, Pervap 2202, Pervap 2510 von Sulzer oder Typ 2S-DP-H018 von Sophisticated Systems. Als anorganische Membrane können beispielsweise verwendet werden: SMS (Sulzer Chemtech); Silica (Pervatech); NaA (Mitsui oder Smart  
30 Chemical).

Die erfindungsgemäße Wasserabtrennung erfolgt an den anorganischen Membranen im

Temperaturbereich 20 bis 200 °C und an den Polymermembranen im Temperaturbereich von 20 bis 150 °C. Ein bevorzugter Temperaturbereich an beiden Membrantypen ist 60 bis 140 °C.

Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt der Druck des der Membraneinheit zugeführten  
5 Destillats (Flüssig, dampfförmig oder als Mischphase) zwischen 0,5 bis 30 bar, bevorzugt zwischen 0,8 und 20 bar. Der Druck auf der Permeatseite der Membran liegt zwischen 0,001 und 1 bar.

Bei Polymermembranen beträgt der Differenzdruck 0,01 bis 20 bar und bei anorganischen  
10 Membranen 0,01 bis 30 bar, insbesondere liegen die Differenzdrücke im Bereich von 1 bis 5 bar. Der Massenstrom (kg Permeat je Quadratmeter Membranoberfläche je Stunde) liegt zwischen 0,1 und 10 kg/m<sup>2</sup>/h, vorzugsweise zwischen 1 und 8 kg/m<sup>2</sup>/h. Das als Permeat abgetrennte Wasser enthält weniger als 10 Massen-%, insbesondere weniger als 5 Massen-%, ganz besonders weniger als 3 Massen-% TBA.

15

Dieses Permeat z. B. (9) in Figur 1 kann beispielsweise in einer Anlage, in der TBA durch Umsetzung von Wasser mit Isobuten oder mit einem Isobuten-haltigen Gemisch hergestellt wird, verwendet werden. Ansonsten kann es in die zweite Destillationskolonne z. B. (12) in Figur 2 und 3 eingeleitet werden.

20

Das nach der Membrantrennung erhaltene Retentat weist – je nach Membrantyp – einen Wassergehalt von 10 Massen-% bis 10 Massen-ppm, bevorzugt 8 Massen-% bis 500 Massen-ppm, besonders bevorzugt 5 bis 0.5 Massen-% auf.

25 Die destillativen Trennungen werden in Kolonnen mit Einbauten, die aus Böden, rotierenden Einbauten, ungeordneten und/oder geordneten Packungen bestehen, durchgeführt.

Bei den Kolonnenböden kommen folgende Typen zum Einsatz:

- Böden mit Bohrungen oder Schlitzten in der Bodenplatte.
- 30 - Böden mit Hälsen oder Kaminen, die von Glocken, Kappen oder Hauben überdeckt sind.
- Böden mit Bohrungen in der Bodenplatte, die von beweglichen Ventilen überdeckt sind.
- Böden mit Sonderkonstruktionen.

In Kolonnen mit rotierenden Einbauten wird der Rücklauf entweder durch rotierende Trichter versprüht oder mit Hilfe eines Rotors als Film auf einer beheizten Rohrwand ausgebreitet.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kolonnen können regellose Schüttungen mit  
5 verschiedenen Füllkörpern eingesetzt werden. Sie können aus fast allen Werkstoffen - Stahl, Edelstahl, Kupfer, Kohlenstoff, Steingut, Porzellan, Glas, Kunststoffen usw. - und in verschiedenen Formen - Kugeln, Ringen mit glatten oder profilierten Oberflächen, Ringen mit Innenstegen oder Wanddurchbrüchen, Drahtnetzringen, Sattelkörper und Spiralen - bestehen.

10 Packungen mit regelmäßiger Geometrie können z.B. aus Blechen oder Geweben bestehen. Beispiele solcher Packungen sind Sulzer Gewebepackungen BX aus Metall oder Kunststoff, Sulzer Lamellenpackungen Mellapak aus Metallblech, Hochleistungspackungen wie MellapakPlus, Strukturpackungen von Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) und Kühni (Rombopak).

15 Die Kolonne, die in Wechselwirkung mit der Membraneinheit steht und in der der wasserfreie TBA als Sumpfprodukt abgezogen wird, hat in der Regel eine Trennstufenzahl von 9 bis 60 insbesondere von 9 bis 30. Der Zulaufboden hängt von der Zusammensetzung des Zulaufs ab. Bei Einspeisung eines TBA/Wasser-Azeotrops wird bevorzugt auf den 1. bis 59. theoretischen Boden, insbesondere auf den 1. bis 29. (von oben gezählt) eingeleitet.

20

Der Betriebsdruck der ersten Kolonne liegt zwischen 0,5 und 30 bar, abs (bara)„ insbesondere zwischen 1 und 7 bara. Das Rücklaufverhältnis liegt im Bereich von 0.2 bis 10, insbesondere im Bereich von 0.6 bis 5

25 Die zweite optionale Kolonne, in der Wasser als Sumpfprodukt abgezogen wird, hat bevorzugt eine Trennstufenzahl von 6 bis 30, insbesondere von 7 bis 20. Der Zulaufboden hängt von der Zusammensetzung des Edukts ab. Beispielsweise wird bei einem Wassergehalt von 60 Massen-% auf den 1. bis 22. theoretischen Boden (von oben gezählt) eingeleitet.

30 Die Wasserabtrennung in der zweiten Kolonne kann bei Unterdruck, Normaldruck oder Überdruck erfolgen. Ein bevorzugter Druckbereich ist 0.025 bis 3 bara, insbesondere 0.05 bis 1.2 bara. Das Rücklaufverhältnis kann zwischen 0.2 und 20, insbesondere zwischen 0.5 und 10 liegen.



Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige binäre Wasser/TBA-Gemische zu wasserfreiem TBA aufgearbeitet werden, bei Wassergehalten kleiner als im TBA/Wasser-Azeotrop zweckmäßig nach den Varianten gemäß den Figuren 1 oder 2, im anderen Falle zweckmäßig nach der Variante gemäß Figur 3.

5

Gemische, die neben Wasser und TBA Hochsieder (Stoffe mit einem höheren Siedepunkt als das Wasser/TBA-Azeotrop) enthalten, können vorteilhaft dann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitet werden, wenn die Hochsieder mit Wasser und/oder TBA kein Azeotrop bilden, die einen geringeren Siedepunkt als das Wasser/TBA-Azeotrop besitzen. In diesem Falle wird ein wasserfreies TBA mit Hochsiedern enthalten. Dieses kann optional auf reines TBA aufgearbeitet werden, beispielsweise durch Destillation. Alternativ kann, wie in den Figuren gezeigt, ein Teilstrom ausgeschleust werden, um die Hochsieder zu reduzieren.

10

Prinzipiell können auch Gemische, die neben TBA und Wasser auch Leichtsieder (Stoffe mit einem geringeren Siedepunkt als das TBA/Wasser-Azeotrop) wie z. B. Olefine oder Paraffine, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe enthalten, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitet werden. Da sich dabei die Leichtsieder im Destillat anreichern, muss ständig ein Teil davon ausgeschleust werden, was zu Verlusten führt. In diesem Falle ist es zweckmäßig, die Leichtsieder in einer Vorkolonne abzutrennen.

20

Im erfindungsgemäßen Verfahren können wässrige TBA-Lösungen aus verschiedenen Quellen aufgearbeitet werden, wie beispielsweise wässriges Roh-TBA, das bei der Wasseranlagerung an Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffströmen anfällt.

25

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass ohne Verwendung eines Hilfsstoffes mit geringem Energieaufwand wässrige TBA-Gemische ohne Stoffverluste entwässert werden können.

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne ihre Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

**Beispiele:****1. Beispiel**

Die Herstellung von wasserfreiem TBA erfolgte in einer nach Figur 2 realisierten Anlage. Der Kolonnendurchmesser der ersten Kolonne betrug dabei 80 mm, der Durchmesser der zweiten 50 mm. In der ersten Kolonne waren mit einer Metall-Packung 13 theoretische Stufen realisiert, der Zulauf erfolgte auf der 5. theoretischen Stufe. In der zweiten Kolonne waren mit einer Metall-Packung 10 theoretische Stufen realisiert, der Zulauf erfolgte auf der 5. theoretischen Stufe. Der Zulauf setzte sich aus 9 % Wasser und 91 % TBA zusammen und wurde in die erste Kolonne gegeben. Für die Dampfpermeation wurde eine Membran der Firma Sulzer Typ Sulzer 2202 verwendet. Die Stromnummern in der folgenden Tabelle waren die gleichen wie in Figur 1.

Strom-nummer	Stombezeichnung	Massenfluß [kg/h]	Konzentration der abzutrennenden Komponente
1	Frisch-Zulauf	2,2	
3	Rein-TBA (Sumpf der Kolonne 2)	1,99	100 Massen-ppm Wasser
6	Destillat	12,9	
9	Permeat	0,22	3,7 Massen-% TBA
11	Retentat	12,68	
13	Destillat	0,01	
14	Abgetrenntes Wasser (Sumpf der Kolonne 12)	0,21	490 Massen-ppm TBA
1+11+13	Zulauf zu Kolonne 2	14,89	

Der Druck des Destillatsstroms (6) betrug am Membran 1 bar und der Druck des Permeats (9) am Membran 0,055 bar.

**2. Beispiel**

Die Herstellung von wasserfreiem TBA erfolgte in einer nach Figur 3 realisierten Anlage. Der Aufbau der Kolonnen entsprach Beispiel 1.

Der Zulauf setzte sich aus 60 % Wasser und 40 % TBA zusammen und wurde in die zweite Kolonne gegeben. Für die Dampfpermeation wurde eine Membran der Firma Sulzer Typ Sulzer 2202 verwendet.

Strom-nummer	Strombezeichnung	Massenfluß [kg/h]	Konzentration der abzutrennenden Komponente
1	Frisch-Zulauf	5,58	
3	Rein-TBA	2,23	98 Massen-ppm Wasser
6	Destillat aus Kolonne 2	10,26	
9	Permeat	0,33	3,0 Massen-% TBA
11	Retenat	9,93	
13	Destillat aus Kolonne 12	2,56	
14	Abgetrenntes Wasser	3,35	500 Massen-ppm TBA
1 +9	Zulauf zu Kolonne 12	5,91	
13+11	Zulauf zu Kolonne 2	12,49	

5

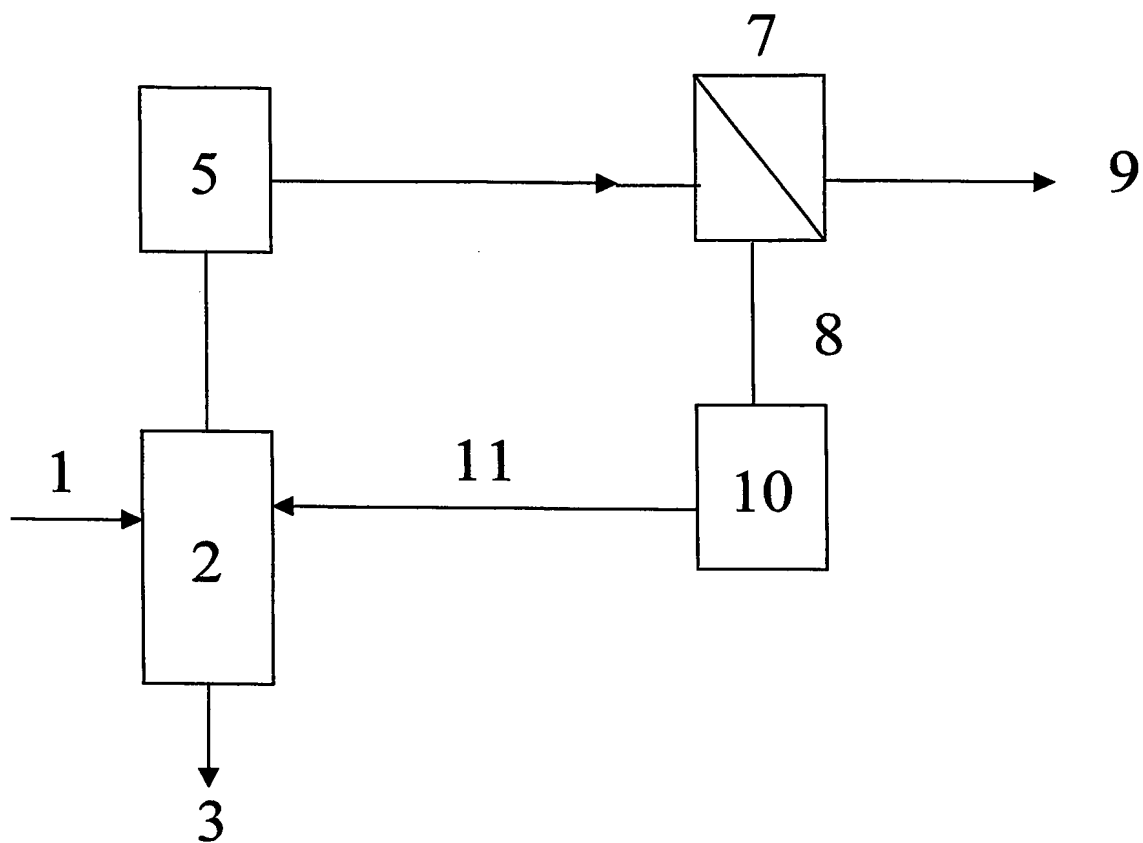
Der Druck des Destillatsstroms (6) betrug am Membran 1 bar und der Druck des Permeats (9) am Membran 0,055 bar.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Abtrennung von Wasser aus einem tert.-Butanol (TBA)-Wasser-Gemisch durch
  - 5 a) Destillation des TBA-Wasser-Gemisches unter Erhalt eines TBA-Wasser-Azeotrops und eines wasserfreien TBA-Stroms
  - c) Abtrennung des Wassers aus dem TBA-Wasser-Azeotrop durch eine Membran unter Erhalt eines überwiegend TBA-haltigen und eines überwiegend Wasser-haltigen Stroms
  - 10 d) Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms in die Destillation gemäß Stufe a).
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,- 15 dass vor der Destillation gemäß Stufe a) eine Fraktionierung des TBA-Wasser-Gemisches unter Erhalt eines wässrigen Sumpfprodukts und eines TBA-haltigen Kopfprodukts, das in die Destillation gemäß Stufe a) geführt wird, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,- 20 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Rückführung des überwiegend TBA-haltigen Stroms gemäß Stufe c) ganz oder teilweise in die Membrantrennung gemäß Stufe b) erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,- 25 dadurch gekennzeichnet,  
dass der überwiegend Wasser enthaltende Strom aus Stufe b) in ein TBA-Wasser-Azeotrop und Wasser fraktioniert wird, wobei das TBA-Wasser-Azeotrop in die Destillation gemäß Stufe a) und/oder in die Membrantrennung gemäß Stufe b) zurückgeführt wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membrantrennung gemäß Stufe b) durch Pervaporation erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membrantrennung gemäß Stufe b) durch Dampf-Permeation erfolgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membrantrennung gemäß Stufe b) durch Dampf-Permeation und Pervaporation  
erfolgt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der in Stufe a) erhaltene wasserfreie TBA-Strom einen Wassergehalt von 10-5.000  
Massen-ppm aufweist.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der in Stufe b) erhaltene, überwiegend Wasser-haltige Strom einen TBA-Gehalt von  
10 bis 0,5 Massen-% aufweist.

Figur 1



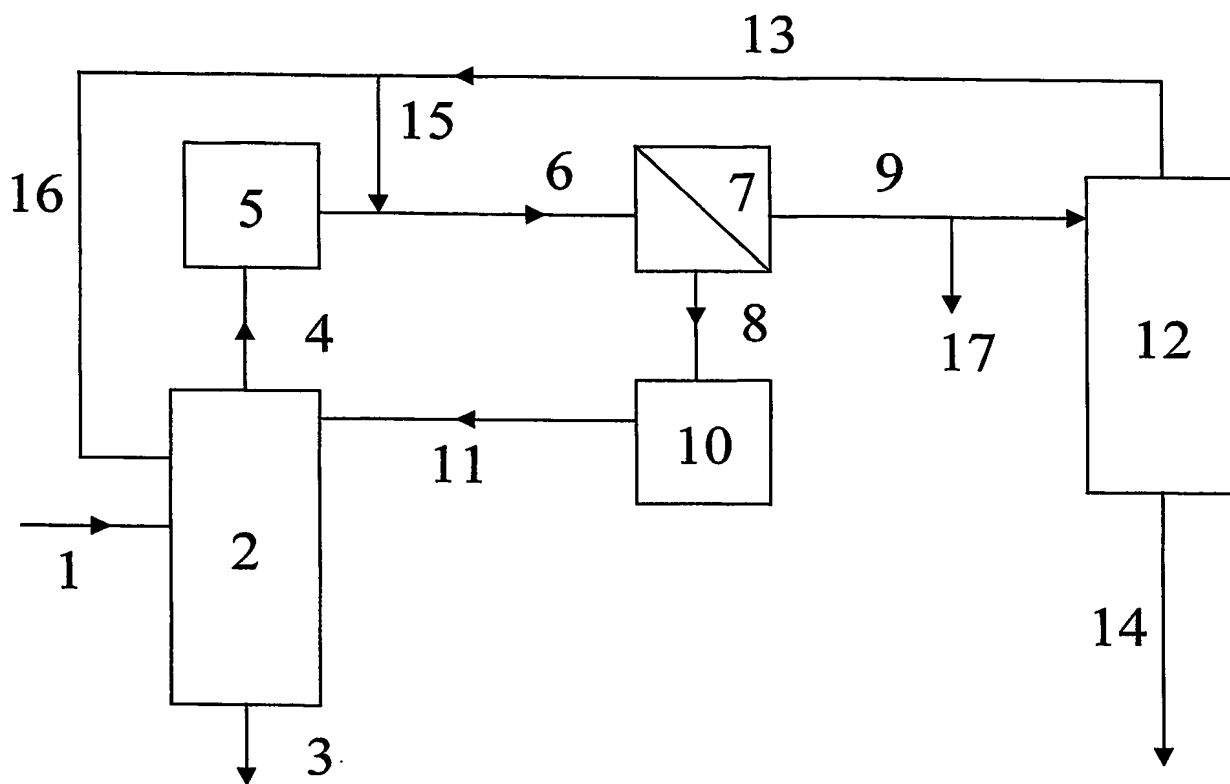


Fig. 2

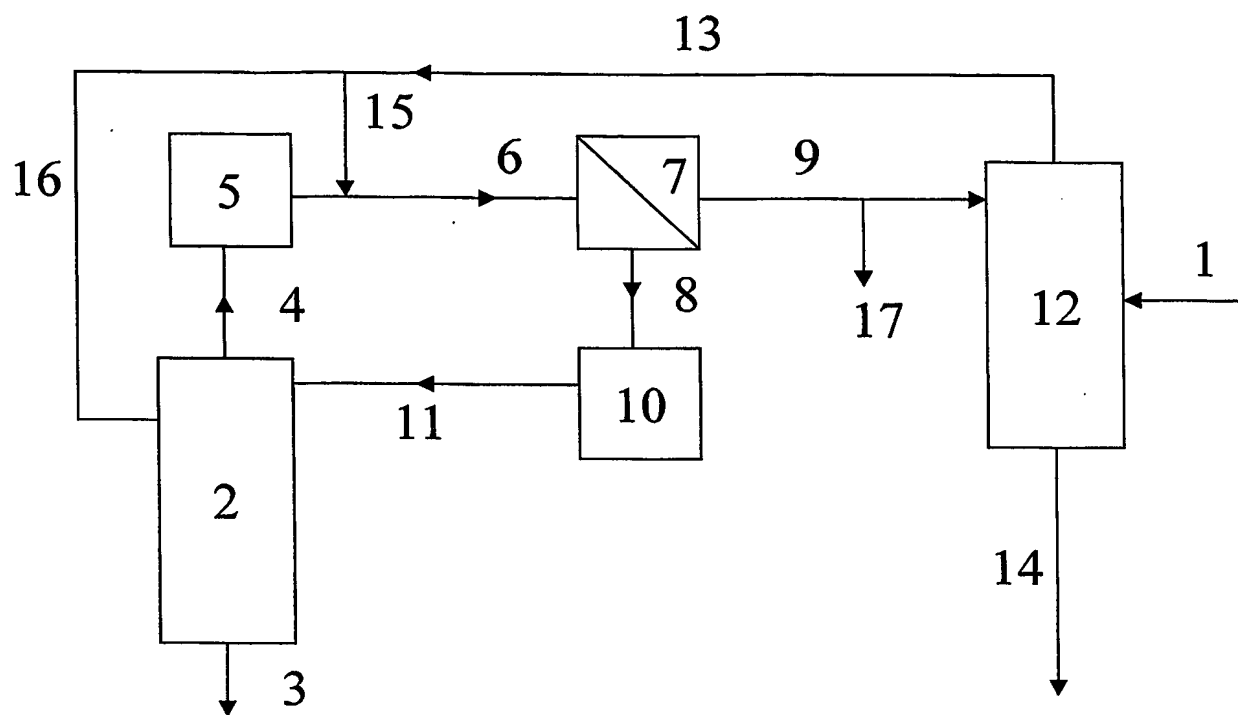


Fig. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 08688

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/76 C07C29/82 C07C31/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 22 52 685 A (BASF AG) 2 May 1974 (1974-05-02) page 2, line 2 - line 14 page 6, paragraph 2 page 8, paragraph 1 ---	1-9
Y	US 4 728 429 A (KORNGOLD EMMANUEL ET AL) 1 March 1988 (1988-03-01) claims 17, 18 column 5, line 65 column 7, line 40 - line 57 column 11, line 43 - line 48 column 15, line 27 - line 35; example II ---	1-9
Y	US 4 961 855 A (REALE JR JOHN ET AL) 9 October 1990 (1990-10-09) claims 5, 6 column 8, line 5 - line 7 ---	1-9
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2003

Date of mailing of the international search report

11/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP 88/08688

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 35 26 755 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 29 January 1987 (1987-01-29) claim 9 column 4, line 65 -column 5, line 22 -----	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 159 (C-495), 14 May 1988 (1988-05-14) & JP 62 270537 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 24 November 1987 (1987-11-24) abstract -----	1
A	DE 12 45 961 B (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) 3 August 1967 (1967-08-03) page 1; example 2 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 83/08688

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2252685	A	02-05-1974	DE 2252685 A1	02-05-1974
			AT 326621 B	29-12-1975
			AT 906573 A	15-03-1975
			BE 806634 A1	29-04-1974
			CA 1010065 A1	10-05-1977
			FR 2204600 A1	24-05-1974
			GB 1444968 A	04-08-1976
			IT 997708 B	30-12-1975
			JP 49132004 A	18-12-1974
			NL 7314625 A	01-05-1974
			US 3950442 A	13-04-1976
			ZA 7308284 A	30-10-1974
<hr/>				
US 4728429	A	01-03-1988	NONE	
<hr/>				
US 4961855	A	09-10-1990	US 4802988 A	07-02-1989
			CA 1322764 C	05-10-1993
			DE 68914108 D1	28-04-1994
			DE 68914108 T2	07-07-1994
			EP 0372683 A2	13-06-1990
			JP 2200642 A	08-08-1990
			DE 3867185 D1	06-02-1992
			EP 0307636 A1	22-03-1989
			JP 1102036 A	19-04-1989
			US 4941976 A	17-07-1990
			US 4935144 A	19-06-1990
<hr/>				
DE 3526755	A	29-01-1987	DE 3526755 A1	29-01-1987
<hr/>				
JP 62270537	A	24-11-1987	NONE	
<hr/>				
DE 1245961	B		NONE	
<hr/>				

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationaler Patentkennzeichen

PCT/EP 03/08688

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/76 C07C29/82 C07C31/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 22 52 685 A (BASF AG) 2. Mai 1974 (1974-05-02) Seite 2, Zeile 2 - Zeile 14 Seite 6, Absatz 2 Seite 8, Absatz 1	1-9
Y	US 4 728 429 A (KORNGOLD EMMANUEL ET AL) 1. März 1988 (1988-03-01) Ansprüche 17, 18 Spalte 5, Zeile 65 Spalte 7, Zeile 40 - Zeile 57 Spalte 11, Zeile 43 - Zeile 48 Spalte 15, Zeile 27 - Zeile 35; Beispiel II	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bedel, C

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 961 855 A (REALE JR JOHN ET AL) 9. Oktober 1990 (1990-10-09) Ansprüche 5,6 Spalte 8, Zeile 5 - Zeile 7 ---	1-9
A	DE 35 26 755 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 29. Januar 1987 (1987-01-29) Anspruch 9 Spalte 4, Zeile 65 - Spalte 5, Zeile 22 ---	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 159 (C-495), 14. Mai 1988 (1988-05-14) & JP 62 270537 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 24. November 1987 (1987-11-24) Zusammenfassung ---	1
A	DE 12 45 961 B (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) 3. August 1967 (1967-08-03) Seite 1; Beispiel 2 -----	1

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationaler Patentsymbol

PCT/EP/08688

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2252685 A	02-05-1974	DE 2252685 A1	02-05-1974
		AT 326621 B	29-12-1975
		AT 906573 A	15-03-1975
		BE 806634 A1	29-04-1974
		CA 1010065 A1	10-05-1977
		FR 2204600 A1	24-05-1974
		GB 1444968 A	04-08-1976
		IT 997708 B	30-12-1975
		JP 49132004 A	18-12-1974
		NL 7314625 A	01-05-1974
		US 3950442 A	13-04-1976
		ZA 7308284 A	30-10-1974
US 4728429 A	01-03-1988	KEINE	
US 4961855 A	09-10-1990	US 4802988 A	07-02-1989
		CA 1322764 C	05-10-1993
		DE 68914108 D1	28-04-1994
		DE 68914108 T2	07-07-1994
		EP 0372683 A2	13-06-1990
		JP 2200642 A	08-08-1990
		DE 3867185 D1	06-02-1992
		EP 0307636 A1	22-03-1989
		JP 1102036 A	19-04-1989
		US 4941976 A	17-07-1990
		US 4935144 A	19-06-1990
DE 3526755 A	29-01-1987	DE 3526755 A1	29-01-1987
JP 62270537 A	24-11-1987	KEINE	
DE 1245961 B		KEINE	